

S2 1 PN=FR 2080724

2/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000815274

WPI Acc No: 1971-56971S/197135

Water absorbing product with a polymer gel on

Patent Assignee: DOW CHEM CO (DOWC)

Number of Countries: 009 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 763397	A			197135	B	
DE 2107241	A			197137		
NL 7102431	A			197137		
JP 46001538	A			197138		
FR 2080724	A			197207		
US 3686024	A			197236		
CA 931030	A			197333		
CH 542052	A			197351		
GB 1345561	A	19740130			197405	

Priority Applications (No Type Date): US 7013835 A 19700224

Abstract (Basic): BE 763397 A

Preparation of a layered, water-absorbing product by applying with pressure, to a fibrous support, a water-swellable water insoluble polymer in the form of a water-swollen gel, and heating the product obtained, at 100-200 degrees C to remove at least a major portion of the water in the gel, and to bond the polymer to the fibrous support.

The product shows more uniform dispersal of the water-absorbing material, and less tendency for the material to become detached, than prior-art materials.

The products are useful as facial tissues, as skating surfaces, for bandages, and other medical products, as moisture barriers in porous sails etc.

Title Terms: WATER; ABSORB; PRODUCT; POLYMER; GEL

Derwent Class: A14; A97; C03; D22; P54; P73

International Patent Class (Additional): B23F-000/00; B32B-027/12; C08F-000/00

File Segment: CPI; EngPI

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

2.080.724

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

71.06160

(13) **DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

1^{re} PUBLICATION

(22) Date de dépôt..... 23 février 1971, à 16 h 36 mn.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 46 du 19-11-1971.

(51) Classification internationale (Int. Cl.) .. B 32 b 5/00//A 61 f 13/00; B 32 b 7/00;
C 08 f 3/00.

(71) Déposant : Société dite : THE DOW CHEMICAL COMPANY. Constituée selon les lois de
l'Etat de Delaware, USA, résidant aux États-Unis d'Amérique.

Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Alain Casalonga, 8, avenue Percier, Paris (8).

(54) Procédé de préparation de produits stratifiés absorbant l'eau et produits obtenus.

(72) Invention de : Robert James Nankee, Jack Calvin Lamphore et Rodney Alden Nelson.

(33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
24 février 1970, n. 13.835 aux noms de Robert James Nankee, Jack Calvin
Lamphore et Rodney Alden Nelson.*

71 06160

2080724

La présente invention est relative à un procédé de préparation de produits stratifiés absorbant l'eau, ainsi qu'aux produits résultants d'un tel procédé.

On connaît des bandages et des tampons absorbants contenant des matières absorbant l'eau pulvérulentes ou granulaires, comme le polyoxyéthylène sorbitol, la carboxyméthylcellulose, l'alginate de sodium ou d'autres substances de ce genre, réparties entre des couches de coton, de papier absorbant ou d'une autre matière cellulosique, et on les utilise pour absorber et retenir les fluides du corps. Bien que des particules de ce genre forment un moyen utile grâce auquel on peut absorber des quantités d'humidité sensiblement plus élevées qu'il n'est possible avec des toiles non traitées, il est souvent difficile de disperser le solide absorbant l'eau de façon uniforme dans l'entièreté du tampon ou du bandage, et il est particulièrement difficile de maintenir le solide absorbant en place, dès l'instant où il a été plus ou moins uniformément dispersé.

On a maintenant trouvé que des articles absorbant fortement l'eau, tels que ceux décrits ci-dessus et des articles similaires pour d'autres besoins d'absorption ou de retenue de l'eau évitent les désavantages des combinaisons de la technique antérieure lorsqu'ils sont préparés en appliquant, sur un support fibreux, un polymère essentiellement insoluble dans l'eau, pouvant être gonflé par l'eau et l'ayant été, et en séchant ensuite la couche de gel aqueux à une température de 100-200°C pour enlever au moins la major partie de son eau, en liant ainsi solidement le polymère au support fibreux. Une couche relativement adhérente de gel séché est obtenue sur le support fibreux, en donnant ainsi un produit composé qui a une uniformité stable au degré requis et qui a la capacité d'absorber et de retenir une quantité importante d'eau, d'un fluide du corps, ou d'un autre fluide aqueux. Le polymère est de préférence un polymère réticulé, partiellement hydrolysé, d'acrylamide ou d'un copolymère correspondant d'acrylamide et d'acrylate. Pour l'obtention des meilleurs résultats, la couche de base fibreuse est d'abord traitée avec un polymère cationique, soluble dans l'eau, comme la polyéthylène-imine, une polyalkylène-polyamine, de l'alcool polyvinyle ou un dérivé cationique de polyacrylamide, pour augmenter l'adhérence du gel.

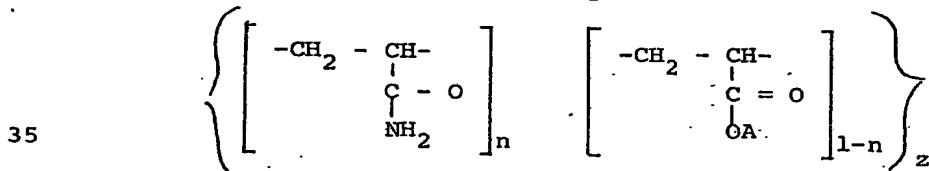
L'invention est applicable de différentes manières à un

71 06160

2080724

certain nombre d'utilisations diverses. A titre d'exemple, le gel aqueux peut être placé en couche d'un ou des deux côtés d'une toile tissée ou non tissée, par exemple une toile de coton, de la rayonne, de la laine, une gaze chirurgicale, un canevas ou un papier. On 5 peut réaliser des produits stratifiés à couches multiples en prévoyant deux couches ou plus de la base en toile ou tissu. Le gel aqueux peut aussi être mélangé avec des fibres libres de cellulose, d'amiante ou d'une autre matière de ce genre, pour réaliser une feuille composée qui elle-même peut être liée à une feuille de support 10 grâce au présent procédé.

Des polymères intéressants pour la présente invention sont les polymères et copolymères réticulés d'acrylamide, de sels poly-acrylates, et des polymères et copolymères de vinyloxazolidinone, de vinylpyrrolidinone, de sels méthacrylates et de sels de styrène-15 sulfonates, comme le polystyrènesulfonate de sodium ou le polyvinyl-toluènesulfonate de sodium, ainsi que des copolymères de styrène et d'anhydride maléique, qui ont été réticulés par réaction avec un glycol, ces polymères ayant les propriétés d'être gonflables à l'eau, tout en étant pratiquement insolubles dans celle-ci. Sont particuliè-20 ment de valeur dans le cadre de la présente invention, des polymères réticulés d'acrylamide préparés, par exemple, par un procédé dans lequel on polymérisé une solution de 2-20% d'acrylamide dans de l'eau, en l'absence d'oxygène et en présence de 0,002-0,5 mole % d'un monomère de réticulation de diène, tel que le méthylène-bis-acrylamide, 25 à 25-90°C et avec une catalyseur formateur de radicaux libres, dispersible dans l'eau, pour provoquer une polymérisation éthylénique. Le polymère résultant est ensuite de préférence hydrolysé par traitement avec une quantité suffisante d'un hydroxyde de métal alcalin pour convertir jusqu'à environ 50%, de préférence de 10 à 40%, des 30 groupes carboxamide en carboxylate alcalin. Le polymère hydrolysé est essentiellement composé d'unités ayant la formule :



dans laquelle A est un ion de métal alcalin, comme le sodium ou le potassium, n a une valeur de 0,5 à 0,9, 1-n définissent le degré de l'hydrolyse, et z est le nombre d'unités simples entre les liaisons.

71 06160

2080724

transversales.

On prépare un polymère d'une structure moléculaire similaire par copolymérisation d'acrylamide et d'acide acrylique ou de ses sels de métaux alcalins en présence de 0,002-0,5 mole % d'un monomère diénique de réticulation, comme le méthylène-bis-acrylamide, de la manière décrite. Un tel polymère peut avoir une proportion quelque peu plus élevée de groupes carboxylate que dans le cas de la formule précédente, par exemple lorsque n est égal à 0,2-0,9.

Un polymère tel que décrit ci-dessus est appliqué à la matière de base fibreuse sous forme d'un gel gonflé par l'eau, contenant d'une façon générale environ 5 à 50% en poids de polymère, de préférence environ 8 à 15%, et ce en une quantité représentant environ 0,005 à 200 parties de polymère en poids sec, par partie en poids de la base. On applique de préférence environ 0,2-5 parties en poids de polymère au support fibreux sous forme du gel gonflé par l'eau.

En vue d'obtenir la meilleure adhérence du gel à la base dans le produit fini, on traite d'abord la base avec un polymère cationique, soluble dans l'eau, comme la polyéthylène-imine, une poly-alkylène-polyamine, de l'alcool polyvinyle, ou un dérivé cationique de polyacrylamide, tel que celui obtenu en faisant réagir un polyacrylamide partiellement hydrolysé avec du formaldéhyde et de la méthylamine pour produire une base de Mannich dans laquelle une portion importante des groupes carboxamide ont des substituants diméthylaminométhylés. Comme agents particulièrement intéressants pour pouvoir l'adhérence du gel à la base fibreuse, on peut citer les polymères d'acrylamide, solubles dans l'eau, essentiellement linéaires, dans lesquels au moins 5 moles% du monomère combiné sont des fragments de N-diméthylaminométhylacrylamide, tandis que les unités restantes correspondent à des monomères monoéthyléniquement non saturés, copolymérisables avec eux, au moins environ la moitié des monomères étant hydrophiles pour assurer une solubilité dans l'eau du copolymère fini. Des polymères de ce genre sont préparés de façon convenable en faisant réagir du polyacrylamide avec une quantité suffisante de formaldéhyde et de diméthylamine pour convertir environ 5-35% des groupes carboxamide en un groupe N-(diméthylaminométhyl)carboxamide. Ordinairement, il y a également une petite proportion de groupes carboxylate dans la structure du polymère. L'amino-méthylation des amides polymères est décrite en détails par Suen et consort, Ind. Eng. Chem. 49, 2132 (1956), et par Grimm et consort,

71 06160

4

2080724

brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.320.901. On peut utiliser aussi de la même manière, pour pré-traiter la base fibreuse en vue d'une meilleure adhérence du gel, d'autres substances polymères cationiques de ce genre, comme les acrylates de polyaminoalkyles et les 5 amidons cationiques obtenus par réaction d'amines avec des amidons modifiés. Une méthode convenable de traitement consiste à tremper l'étoffe ou autre base fibreuse dans une solution aqueuse diluée du polymère cationique avant l'enrobage par le gel. Bien que n'importe quelle quantité significative quelconque de polymère cationique soit 10 avantageuse dans le procédé, on applique de préférence environ 0,1-5% en poids de polymère cationique à la base fibreuse.

L'application du gel gonflé par l'eau à la base fibreuse peut être réalisée par n'importe quelle méthode appropriée. Une méthode convenable et efficace pour réaliser une feuille stratifiée 15 uniforme consiste à faire passer ensemble le gel et la toile de support entre des cylindres chauffés grâce auxquels le gel est uniformément étalé et pressé en contact intime avec la toile, tout en étant en même temps séché pour produire l'article fini. La quantité de gel appliquée est aisément réglée en modifiant l'étranglement, c'est-à- 20 dire l'espace entre les cylindres. Bien que n'importe quelle température de l'ordre de 100 à 200°C soit utilisable, on préfère généralement sécher le gel laminé à environ 150-180°C.

Un autre mode opératoire suivant l'invention comprend la polymérisation et la formation de gel en présence de la base fibreuse, 25 par exemple dans une pâte à papier, pour produire un composé d'un gel gonflé par l'eau, contenant des fibres dispersées. Un tel composé peut être utilisé avantageusement à titre de couche de gel liée à une feuille de papier ou à une toile par le procédé décrit précédemment.

30 L'invention englobe d'autres modes opératoires et d'autres utilisations encore. On peut réaliser un gel de polyacrylamide, légèrement réticulé, partiellement hydrolysé, en provoquant la polymérisation d'acrylamide en présence de carbonate de sodium aqueux, comme décrit par Proffitt, brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.022.279. On peut produire le gel gonflable à l'eau sous forme de perles par la polymérisation à suspension inversée d'un monomère soluble dans l'eau, comme décrit par Friedrich et consort, brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.982.749, les perles gonflées par l'eau

étant appliquées ensuite à un support de tissu ou d'étoffe. Une combinaison de ces procédés ou d'autres procédés connus peut être employée dans la mise en oeuvre de la présente invention pour diverses applications.

5 De nombreuses utilisations sont évidentes pour de tels produits stratifiés. A titre d'exemple, on peut employer un produit stratifié avec papier absorbant comme tissu facial ayant une capacité accrue d'absorption d'humidité. On peut employer le même produit stratifié à titre de partie absorbante d'une serviette hygiénique 10 à jeter. Pour une telle utilisation, le produit stratifié est de préférence déchiqueté en vue d'une absorption plus rapide. On peut employer un produit stratifié sur un support robuste, tel qu'un canevas ordinaire ou un gros canevas, à titre de base transportable pour patinoire. Dans une telle application, le produit stratifié comporte 15 une couche de gel suffisamment épaisse pour permettre l'humidification de la surface par une quantité suffisante d'eau pour amorcer une base convenable, en laissant se développer ensuite la congélation et en continuant l'accumulation d'une surface de patinoire en répétant le procédé. A la fin de la saison de patinage, on peut laisser 20 fondre et sécher la patinoire, et on enroule ensuite le produit stratifié séché en vue de son emmagasinage et de sa réutilisation ou en vue de le jeter. On peut employer un produit stratifié similaire par temps chaud à titre de recouvrement de toiture pour retenir l'eau en vue du refroidissement d'une maison par évaporation. 25 Le recouvrement est aisément amovible par temps plus froid. D'autres utilisations pour les produits stratifiés de la présente invention se font dans les bandages et les pansements super-absorbants, dans les alèses pour lits de malades ou lits d'enfants, et dans les recouvrements pour retenir l'humidité sur un terrain en pente pour y 30 permettre de skier ou d'aller en traineau. De nombreuses autres utilisations sont aisément évidentes.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, on utilise les produits stratifiés comme barrières contre l'humidité dans les sols poreux. C'est ainsi que, par exemple, dans la 35 préparation de caniveaux d'irrigation, on dépose des feuilles des produits stratifiés secs sur le fond et sur les côtés de l'excavation et on les recouvre par 10 à 30 cm de sol. Dans ce cas, après que l'eau d'infiltration a atteint le polymère, celui-ci gonfle et

obture les interstices du sol, en créant une barrière efficace contre l'humidité.

La mise en oeuvre de l'invention est encore illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

5 EXEMPLE 1

On agite une suspension de 20 gr d'une pâte au sulfite de bois résineux, écrue, dans 1363 gr d'eau, tandis qu'on y ajoute 617 ml d'une solution aqueuse à 16,2% d'acrylamide. A ce mélange, on ajoute 2,4 gr d'une solution aqueuse contenant environ 35% en 10 poids d'hydroxyde de 1- β -(carboxyméthoxy)éthyl-1-(carboxyméthyl)-2-heptyl-2-imadazolinium, sous la forme du sel disodique. On règle le pH depuis un pH initial de 6,8 à une valeur de 6,3 par addition d'acide sulfurique et on purge à l'azote le mélange résultant pendant environ une demi-heure à 40°C. A la suspension résultante, on 15 ajoute 0,15 gr de N,N'-méthylène-bis-acrylamide, 0,2 gr du sel sodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, 0,07 gr d'hydroperoxyde de butyle tertiaire et 0,02 gr de persulfate de potassium, puis on chauffe le mélange à 68-70°C pendant 10 minutes et on le place dans un four à 85°C pendant 1 heure et demie pour terminer la polymérisation. Le produit refroidi qui est sous forme d'un gel mou est 20 broyé dans un hachoir pour aliments, on y ajoute 25,8 gr de KOH à 91,8% et on place le mélange dans un four à 85°C pendant 5 heures. Dans le produit hydrolysé, 30% des groupes carboxamide ont été convertis en carboxylate de potassium.

25 EXEMPLE 2

On prépare une solution en mélangeant 1480 ml d'une solution aqueuse à 16,2% d'acrylamide, 520 ml d'eau et 4,8 gr d'une solution aqueuse à 35% de chlorhydrate de 1- β -(carboxyméthoxy)éthyl-1-(carboxyméthyl)-2-heptyl-2-imidazolium, sous forme du sel disodique, on règle le pH à 6,2 par addition de KOH et on purge à l'azote à 40°C pendant environ une demi-heure. A cette solution, on ajoute 0,36 gr de N,N'-méthylène-bis-acrylamide, 0,48 gr du sel sodique de l'acide diéthylènetriaminepentaacétique, 0,17 gr d'hydroperoxyde de butyle tertiaire et 0,05 gr de K₂S₂O₈, puis on chauffe le mélange 30 à 40-57°C pendant 17 minutes et on le place dans un four à 80°C pendant une heure et demie pour terminer la polymérisation. On prépare une seconde quantité de polymère gélifié de la même manière et on mélange ensemble les deux produits. On ajoute environ 30 moles% d'une

solution aqueuse à 10% de KOH (par rapport à l'acrylamide) au gel agité et on laisse ce mélange dans un four pendant la nuit à 80°C. L'hydrolyse s'élève à environ 30,5% si on analyse les groupes carboxylate.

5 EXEMPLE 3

A 1520 ml d'une solution aqueuse à 15,8% d'acrylamide (240 gr d'acrylamide), on ajoute 4,8 gr d'une solution aqueuse à 35% d'hydroxyde de 1-/2-(carboxyméthoxy)éthyl-1-(carboxyméthyl)-2-heptyl-2-imidazolinium sous la forme du sel disodique. On purge la solution à l'azote à 40°C pendant une demi-heure. A ce moment, on ajoute 0,48 gr du sel sodique de l'acide diméthylénetriaminepentacétique, 0,17 gr d'hydroperoxyde de butyle tertiaire et 0,05 gr de persulfate de potassium, puis on agite la solution et la chauffe à 40°C, cette solution devenant très visqueuse environ 5 minutes après l'addition. On agite 0,48 gr de N,N'-méthylène-bis-acrylamide dans le mélange en cours de polymérisation, ce qui provoque une nouvelle augmentation de la viscosité jusqu'au point où l'agitation devient très difficile après 9 minutes. On place alors le mélange polymérisé dans un four à 85°C pendant 1 heure, on le refroidit ou le fait passer dans un hachoir à aliments pour rompre le gel de polymère. On agite du KOH aqueux à 10%, contenant 57 gr de KOH, dans le gel et on laisse le mélange dans un four à 85°C pendant la nuit. Dans le gel hydrolysé résultant, environ 34% des groupes initiaux d'amine ont été convertis en radicaux carboxylate. La matière séchée, 94,2% de solides, absorbe 794 gr d'eau distillée ou 130 gr d'eau dure synthétique (300 parties par million de CaCl_2 + 500 parties par million de NaCl) par gramme.

EXEMPLES 4-11

Dans la préparation de produits stratifiés de gels de polyacrylamides, le gel gonflé par l'eau et le support en toile ou en papier sont envoyés ensemble entre des cylindres en acier inoxydable, d'un diamètre de 15 cm, chauffés par de la vapeur d'eau à basse pression (7,7-8,4 kg/cm²) pour entretenir une température de cylindres d'environ 170°C. Ces cylindres sont commandés à raison d'environ un demi-tour par minute. Une lame de couteau, montée le long de la surface d'un cylindre, enlève par pelage le produit stratifié séché à partir du rouleau lorsque celui-ci tourne. Le rapport polymère/support est modifié en changeant la composition du gel, l'étrangle-

ment des cylindres, le type de toile ou de papier que l'on utilise comme support, ou encore par d'autres moyens appropriés.

On a vérifié les produits stratifiés préparés en utilisant les gels des exemples 1 à 3 pour ce qui concerne le pouvoir d'absorption d'eau, en immergeant des échantillons carrés de 5,7 cm de côté dans de l'eau pendant 1 heure, en égouttant ensuite l'excès d'eau, et en pesant le produit stratifié gonflé par l'eau. On utilise pour certains exemples une eau dure synthétique contenant 300 parties par million de CaCl_2 et 500 parties par million de NaCl , tandis que l'on utilise de l'eau contenant 1,5% de NaCl pour d'autres exemples.

Composition du produit stratifié				Pouvoir d'absorption moyen, gr d'eau par gr de produit stratifié	
Ex. n°	Gel, % en poids de polymère	Support Type	Pâte de bois résineux, %		
15 1	85,4	néant	14,6	102	
1	55	serviette de papier	35	10	30
1	66	gaze de coton	23	11	38
2	85-90	tissu de serviette hygiénique à mailles ouvertes (1)	10-15	néant	160
20 2	80	" " "	20	néant	106
3	54	gaze de coton	46	néant	27 (2)
3	11	canevas	89	néant	10 (2)
3	86	tissu de serviette hygiénique à mailles ouvertes	14	néant	48 (2)

25 (1) serviette hygiénique à jeter en tissu de papier du commerce

(2) solution de NaCl à 1,5%

Lorsqu'on prépare des produits stratifiés comme décrit dans les exemples précédents, en utilisant un support de toile ou de papier qui a été prétraité par un polymère cationique, on obtient 30 une adhérence fortement améliorée du polymère au support avec quelques sacrifices en ce qui concerne la capacité d'eau. Un tel prétraitement peut être réalisé par n'importe quelle méthode appropriée d'application de l'additif cationique, mais on le réalise de préférence en trempant le support dans une solution aqueuse diluée du 35 polymère cationique.

EXEMPLES 12-16

On applique à divers supports, un gel de polyacrylamide partiellement hydrolysé, légèrement réticulé, sensiblement identique

71 06160

9
2080724

aux gels des exemples 1 à 3, et ce en employant l'appareil à cylindres d'acier chauffés à la façon décrite dans les exemples 4-11, en faisant ou non tremper le support de tissu dans une solution aqueuse à 0,5% d'un polymère cationique, comme spécifié. Les produits 5 stratifiés séchés, ainsi préparés, ont été vérifiés pour ce qui concerne la capacité d'absorption, en grammes par gramme de produit stratifié, par immersion dans une solution aqueuse à 1,5% de NaCl pendant 15 minutes et par pesage après égouttage pendant 10 minutes. Dans certains cas, on a également immergé des échantillons dans de 10 l'eau pure, on les a égouttés et pesés de la même manière.

Ex. n°	Support	Trempage préalable	Composition du produit stratifié	Capacité , gr de NaCl à 1,5%
			% cationique	% gel
12	serviette de papier	néant	---	60,1
15 13	" " "	CPA ¹	2,1	49,6
14	" " "	PEI ²	0,8	58,5
15	" " "	PVA ³	1,0	60,0
16	gaze de coton	CPA ¹	3,4	27,7

La capacité d'absorption pour l'eau pure était de :
20 (a) 334 gr ; (b) 258 gr; (c) 288 gr.

1 - polyacrylamide d'un poids moléculaire moyen d'environ $1,5 \times 10^6$, qui a été mis en réaction avec de la diméthylamine et du formaldéhyde pour former un produit polymère contenant environ 35-50% en poids d'unités de N-(diméthylaminométhyl)acrylamide dans sa structure moléculaire.

2 - polyéthylène-imine d'un poids moléculaire moyen d'environ 1200

3 - alcool polyvinyle

Dans les expériences précédentes, les produits stratifiés préparés en utilisant une toile qui a été modifiée par la solution 30 de polymère cationique ont montré une adhérence nettement accrue du gel. A titre d'exemple, le produit revêtu, constitué par une serviette de papier, de l'exemple 12 a perdu une partie du revêtement de gel séché lorsqu'on le secoue ou lorsqu'on le plie, alors que le gel adhérait fermement au support de papier dans les produits des exemples 35 13 à 15. Le gel était également lié de façon ferme à la gaze de coton traitée de l'exemple 16.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un produit stratifié absorbant l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend l'application par pression, sur un support fibreux, d'un polymère pratiquement insoluble dans l'eau, gonflable par l'eau, sous forme d'un gel à l'état gonflé par l'eau, et le chauffage du produit stratifié ainsi obtenu à 100-200°C pour enlever au moins la majeure partie de l'eau contenue dans le gel gonflé par l'eau et pour lier le polymère au support fibreux.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,005 à 200 parties en poids du polymère, en poids sec, par partie en poids du support.
3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le support fibreux est imprégné de 0,1 à 5% en poids d'un polymère cationique, soluble dans l'eau, avant application du gel gonflé par l'eau.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le polymère cationique est un polyacrylamide dans lequel 5 à 35% des groupes carboxamide ont été convertis en groupes de N-(diméthylaminométhyl) carboxamide.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polymère est insoluble gonflable est un polyacrylamide réticulé, préparé par polymérisation éthylénique d'une solution de 2 à 20% en poids d'acrylamide dans de l'eau en présence de 0,002-0,5 mole% d'un monomère diénique de réticulation, avec ensuite hydrolyse partielle avec un hydroxyde de métal alcalin pour convertir 10 à 50% des groupes de carboxamide du polyacrylamide en groupes carboxylate.
6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polymère insoluble gonflable est un co-polymère réticulé d'acrylamide et d'acide acrylique ou de ses sels de métaux alcalins, préparé par polymérisation éthylénique aqueuse en présence de 0,002-0,5 mole% d'un monomère diénique de réticulation.
7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le gel gonflé par l'eau contient de 5 à 50% en poids du polymère.
8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le support fibreux est une feuille cellulosique, telle qu'une feuille de papier et une toile de coton.

71 06160

2080724

9. Un produit stratifié absorbant l'eau, caractérisé en ce qu'il est produit par le procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes.

10. Une pièce d'habillement absorbante, caractérisée en 5 ce qu'elle comprend comme partie constitutive absorbante, le produit suivant la revendication 9.

11.. Une serviette hygiénique à jeter, caractérisée en ce qu'elle comprend , comme pièce constitutive absorbante principale, le produit suivant la revendication 12, dans lequel le support fibreux 10 est une toile cellulosique non tissée.